

# Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Trabajo de Fin de Máster

**“Síntesis y estudio de las propiedades de  
nanocristales de CdSe sometidos a procesos  
electroquímicos”**

Julio José Conde López

Burgos, Julio 2014.





# Síntesis y estudio de las propiedades de nanocristales de CdSe sometidos a procesos electroquímicos

---

Trabajo Fin de Máster del  
Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Firmas del autor y las codirectoras del trabajo:

**Autor:**

**Codirigido por:**

**Julio José Conde López**

Dpto. de Química Física Aplicada,  
Universidad Autónoma de Madrid

**Concepción Alonso Fuente**

Dpto. de Química Física Aplicada,  
Universidad Autónoma de Madrid

**Beatriz Hernández Juárez**

Dpto. de Química Física Aplicada, Universidad  
Autónoma de Madrid / IMDEA Nanociencia

---

Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid  
en colaboración con el  
Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA Nanociencia)  
Madrid, Junio 2014

## Resumen

Los puntos cuánticos coloidales, también conocidos como nanocristales semiconductores, han sido investigados durante los últimos años debido al efecto de confinamiento cuántico, por el cual la emisión (y absorción) de luz puede ser modificada variando el tamaño del nanocristal. Para la caracterización de los nanocristales se han utilizado, entre otras, técnicas electroquímicas combinadas con técnicas de espectroscopia óptica, para medir el intervalo de energías prohibidas o para inducir cambios en la fotoluminiscencia o conductividad de los nanocristales.

El objetivo de este trabajo es el análisis de las propiedades físico-químicas de los nanocristales cuando son sometidos a voltametría cíclica. Se han estudiado los efectos de barridos de potencial consecutivos en la posición e intensidad de los picos de reducción y oxidación, así como el efecto del tamaño de los nanocristales. En este trabajo, se han sintetizado y comparado dos tipos de nanocristales de CdSe diferentes: recubiertos con ácido octadecilfosfónico (ODPA), con forma cilíndrica (rods), y recubiertos con cloruros y ODPA, con forma piramidal. La caracterización óptica de los nanocristales se ha hecho con espectroscopia óptica de absorción UV-Vis y fluorescencia en estado estacionario y la caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los resultados preliminares indican que existe una clara relación entre los productos de oxidación y reducción, dependiendo de la dirección de barrido, así como de los ligandos orgánicos que recubren la superficie. También se han observado mejoras permanentes en la fotoluminiscencia de los nanocristales después de someterlos a un barrido de potencial catódico, lo cual podría ser debido a una inyección de electrones en los defectos superficiales de los nanocristales.

## **Abstract**

Colloidal quantum dots, also known as semiconductor nanocrystals (NCs) have been widely investigated in the recent years due to quantum confinement effects, by which the light emission (and absorption) can be tuned through changes in the NCs size. Electrochemical techniques combined with optical spectroscopy have been used to measure the semiconductor band gap and/or to induce changes in the photoluminescence emission or conductivity of the NCs.

The objective of this work is to investigate changes undergone in the physicochemical properties of NCs using cyclic voltammetry. The effects of several potential scans on the position and intensity of reduction/oxidation peaks have been recorded, as well as the effect for NCs with different sizes. To these aims, NCs obtained by two types of syntheses have been performed and properly compared: octadecylphosphonic acid (ODPA) capped CdSe, with rod shape, and chloride and ODPA capped CdSe, with pyramidal shape. Optical characterization was performed using steady-state optical spectroscopy (fluorescence and UV/vis) and morphological characterization using transmission electron microscopy (TEM).

Preliminary results point out to a clear relation between the oxidation and reduction products depending on the scan direction and a different behaviour of the peaks depending on the organic ligands capping the NCs surface. Furthermore, a permanent photoluminescence improvement, after performing a cathodic potential scan has been recorded, what may due to a feasible electron injection on the surface defects of the NCs.

## Tabla de contenidos

<b>1. Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción y fundamentos teóricos</b>	<b>2</b>
2.1. Nanocristales semiconductores	2
2.1.1. Propiedades ópticas	4
2.2. Nanocristales de seleniuro de cadmio (CdSe)	5
2.2.3. Estructura de los nanocristales de CdSe	5
2.3. Técnicas experimentales: Fundamentos	6
2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	6
2.3.2. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible	7
2.3.3. Espectroscopia de fluorescencia	7
2.3.4. Voltametría cíclica	8
<b>3. Experimental</b>	<b>9</b>
3.1. Síntesis de nanocristales de seleniuro de cadmio	9
3.1.1. Nanocristales de forma cilíndrica	9
3.1.2. Nanocristales de forma piramidal	10
3.2. Caracterización óptica y morfológica	11
3.3. Tratamientos electroquímicos	12
3.4. Reactivos empleados	13
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>15</b>
4.1. Caracterización óptica y morfológica	15
4.2. Estudio del intervalo de energías prohibidas mediante voltametría cíclica	18
4.2.1. Antecedentes del tema	19
4.2.2. Influencia de la dirección inicial del barrido potencial en la respuesta voltamétrica	20
4.2.3. Variación de los potenciales redox en función del tamaño de los nanocristales	22

4.3. Estudio de corrosión de los nanocristales mediante voltametría cíclica .....	24
4.4. Estudio del llenado de trampas superficiales mediante barrido catódico.....	29
4.4.1. Antecedentes del tema .....	29
4.4.2. Experimentos variando la velocidad de barrido catódica .....	30
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>34</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>35</b>

## **1. Objetivos**

El objetivo de este proyecto de investigación es el estudio de nanocristales semiconductores de seleniuro de cadmio mediante la combinación de técnicas electroquímicas (voltametría cíclica) y espectroscopia óptica (absorción UV-Vis y fluorescencia), profundizando en la comprensión de los procesos que tienen lugar durante las medidas electroquímicas.

Se pretende evaluar la influencia del ambiente químico superficial, del tamaño y de la forma de los nanocristales en la respuesta electroquímica. En concreto, se estudiará la validez de la obtención del intervalo de energías prohibidas usando la voltametría cíclica.

Además, se han realizado estudios preliminares sobre la posible inyección de electrones en las trampas superficiales de los nanocristales mediante la aplicación de un barrido de potencial catódico y sus efectos sobre las propiedades de emisión.

## 2. Introducción y fundamentos teóricos

Un nanocrystal se define como un material con tamaño inferior a 100 nm. La estructuración de materiales en ese intervalo permite, en función del tipo de material, el control de sus propiedades ópticas, conducción eléctrica, propiedades térmicas, comportamiento magnético o su actividad catalítica.

### 2.1. Nanocristales semiconductores

En los nanocristales semiconductores, el control de sus propiedades ópticas y electrónicas es el resultado del confinamiento del par electrón-hueco (excitón). Como se muestra en la Fig. 1, para un semiconductor en volumen, las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas por un intervalo de energías prohibidas o gap electrónico. Si ese mismo material se estructura en escala nanométrica, las bandas de energía se transforman en niveles discretos de energía cuantizados. En este sentido, la cuantización y separación de los niveles de energía recuerdan a la estructura electrónica de las moléculas.

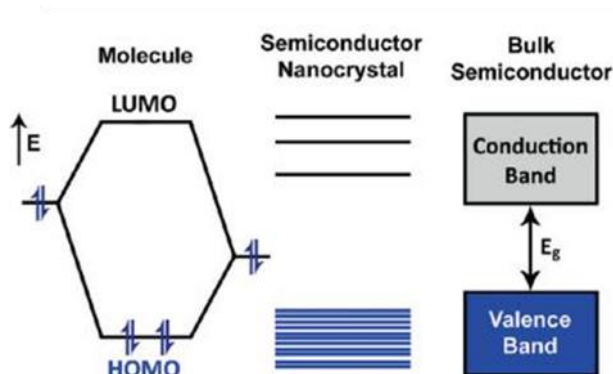


Fig. 1. Estados de energía electrónicos en la transición desde moléculas aisladas, pasando por nanocristales semiconductores hasta semiconductores en volumen<sup>1</sup>.

El efecto de confinamiento del par electrón-hueco, se observa en nanocristales cuya dimensión es del orden del radio del excitón de Bohr (o menor), que varía dependiendo del material. Si el tamaño de un nanocrystal semiconductor es menor que el radio del excitón de Bohr, los portadores de carga estarán confinados espacialmente, y aumentarán su energía<sup>1</sup>.

Las propiedades electrónicas de estos sistemas se ajustan al modelo de la partícula en una caja. Resolviendo la ecuación de Schrödinger, se obtiene la



variación de energía del intervalo de energías prohibidas del semiconductor en función del tamaño<sup>2</sup>:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_{ex} R^2} - \frac{1,786 e^2}{\epsilon R} \quad (2.1)$$

Donde  $E_g$  es la energía del intervalo de energías prohibidas del material semiconductor en volumen. El segundo término corresponde a la corrección debida al confinamiento cuántico, donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $\mu_{ex}$  es la masa efectiva del excitón, relacionado con las masas efectivas del electrón y del hueco, y  $R$  es el radio del nanocrystal. El tercer término corresponde a la interacción entre el electrón y el hueco. De esta ecuación podemos deducir que a medida que se reduce el tamaño de la partícula, el intervalo de energías prohibidas aumenta con respecto al del material en volumen. Este efecto será el que confiera a los nanocristales semiconductores una de sus propiedades más conocidas, la variación de su color de emisión cuando son excitadas con luz ultravioleta<sup>3</sup>, tal y como se muestra en la Fig. 2.



Fig. 2. Imagen de nanocristales de CdSe de tamaños comprendidos entre 2 y 7 nm bajo excitación UV<sup>3</sup>. El tamaño de los nanocristales decrece de derecha a izquierda.

Pero la obtención de nanocristales no es un proceso trivial, ya que las propiedades finales se verán afectadas no solo por el tamaño, sino por la distribución de tamaños, por la calidad cristalina, la composición y su distribución en las caras cristalinas, la forma y la esfera de ligandos, es decir, moléculas orgánicas que pasivan la superficie de los nanocristales. Por lo tanto, será necesario utilizar rutas sintéticas que permitan un alto grado de control sobre estas propiedades.

En 1993, el grupo de Bawendi<sup>4</sup> reportó el llamado método de inyección en caliente (*hot-injection method*) para sintetizar nanocristales de calcogenuros de cadmio. Este método se basa en la formación de núcleos a temperatura relativamente alta (alrededor de 300°C) y la separación del proceso de

crecimiento respecto al de nucleación mediante un cambio brusco en la temperatura.

En este tipo de procesos sólo se generan los núcleos en régimen de sobresaturación, cuando la concentración de monómero es lo suficientemente alta como para alcanzar la barrera de energía para la nucleación espontánea. Los núcleos inicialmente generados deben alcanzar un radio crítico para que sean estables en disolución. Después de la nucleación comienzan a crecer, por lo que la concentración de monómero se reduce del nivel de sobresaturación. Cuando desciende hasta un cierto valor, el proceso de nucleación se detiene y los núcleos continúan creciendo hasta que alcanzan el equilibrio con la disolución. Este método se basa en los estudios de LaMer y col.<sup>5</sup>, en 1950.

La obtención de muestras con estrecha distribución de tamaños se consigue no solo controlando tiempo, temperatura y concentración, sino también una adecuada elección de surfactantes, esto es, moléculas orgánicas de naturaleza anfifílica que se enlazan en la superficie de los nanocristales regulando y dirigiendo la dirección cristalográfica del crecimiento. Mediante el uso de estos surfactantes, se puede obtener una alta monodispersidad de las muestras. Tras la finalización del proceso de síntesis, estos surfactantes quedan anclados a la superficie de los nanocristales pasivándolas, como ya se ha comentado anteriormente. Esta pasivación consiste en la coordinación de átomos de superficies. Las moléculas de surfactantes ancladas a la superficie se denominan ligandos.

### 2.1.1. Propiedades ópticas

A diferencia de los semiconductores en volumen, los nanocristales semiconductores poseen propiedades únicas como el **parpadeo** (*On/Off Blinking*) observado en partículas individuales<sup>6,7</sup> o la **generación de multiexcitones**. El primer efecto se supone causado por una ionización repetida del nanocristal debido a procesos de atrapamiento temporal de los portadores de carga en trampas de superficie (como defectos). El segundo ocurre cuando el nanocristal semiconductor es excitado por un fotón con una energía al menos el doble de grande que la de su intervalo de energías prohibidas y consiste en la formación de más de un excitón por fotón incidente,

lo que ha abierto perspectivas actuales en el desarrollo de células solares más eficientes<sup>8,9</sup>.

## 2.2. Nanocristales de seleniuro de cadmio (CdSe)

### 2.2.3. Estructura de los nanocristales de CdSe

Debido a que la síntesis de nanocristales de CdSe se hace a relativa alta temperatura (alrededor de 300°C), los nanocristales adquieren una estructura hexagonal tipo wurtzita, tal y como se muestra en la Fig. 3.

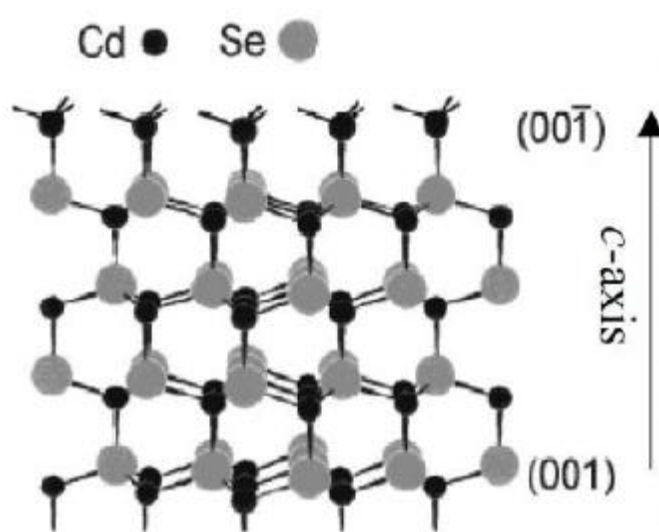


Fig. 3. Estructura tipo wurtzita del CdSe con caras cristalográficas y pares de e<sup>-</sup> libres

En este tipo de estructuras las caras cristalográficas (001) y (00 $\bar{1}$ ) son las más reactivas ya que presentan pares de electrones libres. La cara (00 $\bar{1}$ ) tiene átomos de cadmio con tres enlaces insaturados, mientras que en la cara (001), los átomos de cadmio cuentan con un enlace insaturado. De ahí que la reactividad de la cara (00 $\bar{1}$ ) sea mayor. Según la literatura, las características estructurales de la cara (00 $\bar{1}$ ) y la formación de un momento dipolar a lo largo del eje c<sup>10</sup>, aumentan significativamente el potencial químico de esta cara en comparación con el resto, provocando que el crecimiento se produzca a lo largo de este eje y los nanocristales adquieran forma cilíndrica. Además, el ácido octadecilfosfónico que se utiliza como surfactante (y después ligando) se enlaza fuertemente a las caras laterales, lo que permite el crecimiento de las partículas en la dirección del eje c. Este tipo de crecimiento fue reportado por Peng y col.<sup>11</sup>.

Debido a que la forma final de los nanocristales depende de la reactividad de las distintas caras cristalográficas, los ligandos orgánicos que se coordinan a los átomos superficiales, formando la llamada esfera de ligandos, también juegan un papel muy importante en la forma. En función del tipo de surfactante, el potencial químico de las caras cristalográficas cambia, aumentando o disminuyendo su reactividad, y por lo tanto favoreciendo el crecimiento del cristal en determinadas direcciones cristalográficas.

## **2.3. Técnicas experimentales: Fundamentos**

### **2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones producidos por un cañón termoiónico para visualizar las muestras, eliminando así las limitaciones de ampliación de los microscopios ópticos, que vienen dadas por la longitud de onda de la luz visible.

Los electrones se emiten usando un filamento incandescente, generalmente de wolframio o hexaboruro de lantano. Cuando los electrones son emitidos desde el filamento, pasan a través de una gran diferencia de potencial por la cual son acelerados y adquieren una energía cinética. Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, se trabaja en condiciones de ultra alto vacío ( $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  torr). Antes de alcanzar la muestra, se hace pasar el haz por las lentes condensadoras y por la apertura condensadora, haciendo que la coherencia del haz mejore.

El haz de electrones interacciona con la muestra de diferentes formas, dando lugar a procesos elásticos, en los que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, y procesos inelásticos, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. Para formar la imagen, se coloca una lente de objetivo debajo y alrededor de la muestra, para focalizar los haces dispersados. La imagen formada es aumentada por una serie de lentes proyectoras para que sea visible en una pantalla fluorescente, que permite que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o través de una cámara digital.

### 2.3.2. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la cantidad de radiación absorbida por una muestra. Se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, correspondiente a la zona del espectro electromagnético del ultravioleta-visible que puede absorber o transmitir una muestra, en función de la cantidad de sustancia presente.

Cuando una muestra es expuesta a una radiación electromagnética, absorbe un fotón de frecuencia  $\nu$  y se origina una transición electrónica desde un estado fundamental ( $m$ ) a un estado excitado ( $n$ ), siendo la energía de radiación incidente:

$$E_n - E_m = h\nu \quad (2.2)$$

La relación entre la intensidad de luz absorbida o transmitida viene dada por la Ley Lambert-Beer (ec. 2.3), que relaciona la cantidad de luz absorbida con la concentración de la muestra.

$$A = \log(I_0/I) = l \cdot c \cdot \varepsilon \quad (2.3)$$

Siendo  $\varepsilon$  el coeficiente de absortividad molar, que indica la capacidad de absorción de radiación de una sustancia en función de la longitud de onda,  $l$  la longitud del paso óptico y  $c$  la concentración de la muestra.

### 2.3.3. Espectroscopia de fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia (PL) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. La técnica consiste en excitar electrones de las especies de la muestra mediante un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible.

En la espectroscopia de fluorescencia la muestra absorbe fotones, que desplazan electrones desde su estado fundamental a uno de los distintos estados vibracionales de los estados electrónicos excitados. Las colisiones con otras especies causan que la especie excitada pierda energía vibracional hasta

que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado. Finalmente, la energía emitida por los electrones, en forma de fotones, al descender a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico fundamental es la fluorescencia que se registra.

#### **2.3.4. Voltametría cíclica**

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un barrido de potencial, que varía linealmente con el tiempo, al electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia obteniendo como respuesta la intensidad de corriente que fluye entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. La representación gráfica de esta señal, la intensidad de corriente respecto del potencial aplicado, se denomina voltamograma. Si aplicamos un barrido de potencial triangular de forma repetitiva entre un potencial inicial ( $E_i$ ) y un potencial final ( $E_f$ ), la técnica se denomina voltametría cíclica y puede expresarse la dependencia del potencial frente al tiempo de la siguiente forma (ec. 2.4 y 2.5), considerando el barrido inicial hacia potenciales anódicos:

$$E = E_i + vt \quad \text{Para } 0 < t < \lambda \quad (2.4)$$

$$E = E_i + 2v\lambda - vt \quad \text{Para } \lambda \leq t \leq 2\lambda \quad (2.5)$$

Donde  $E_i$  es el potencial inicial,  $v$  es la velocidad de barrido que viene dada por  $dE/dt$  ( $V \cdot s^{-1}$ ),  $t$  es el tiempo transcurrido y  $\lambda$  es el tiempo de inversión de la rampa de potencial.

Al aplicar un barrido cíclico, la especie oxidada en el barrido anódico es reducida en el posterior barrido catódico, por lo que podemos generar una especie en el barrido directo y corroborar su existencia en el barrido inverso, lo que le confiere a la técnica un gran poder de diagnóstico para el estudio de reacciones electrónicas.

### 3. Experimental

#### 3.1. Síntesis de nanocristales de seleniuro de cadmio

Como se ha mencionado anteriormente, en 1993, Murray y col.<sup>4</sup> reportaron un método para la síntesis de nanocristales esféricos de gran monodispersidad, conocido como inyección en caliente (*hot injection method*), que se basa en la pirólisis de compuestos organometálicos y la separación temporal de los procesos de nucleación y crecimiento, mediante un cambio de temperatura entre las dos etapas, lo que se traduce en que durante la etapa de crecimiento se bloquea la formación de nuevos núcleos. Como resultado, se obtienen nanocristales con estrecha distribución de tamaños. Desde entonces se han hecho numerosas adaptaciones<sup>12</sup> del método original, modificando tanto la temperatura de nucleación como la de crecimiento, los surfactantes utilizados, así como el crecimiento de recubrimientos inorgánicos o la síntesis de nanocristales de geometría no esférica.

Los valores óptimos para la estequiometría de la reacción de formación de los nanocristales piramidales han sido tomados de un estudio previo del grupo<sup>13</sup> y para que ambas síntesis sean comparables, también se ha mantenido la misma estequiometría para la síntesis de los nanocristales cilíndricos.

##### 3.1.1. Nanocristales de forma cilíndrica

La síntesis de nanocristales de CdSe de forma cilíndrica se realiza en un matraz de tres bocas, por las cuales se acoplarán un condensador unido a una línea Schlenk, un termopar protegido por una camisa de vidrio para controlar la temperatura y un septum para permitir la inyección de precursores.

El primer paso es la formación del complejo  $\text{Cd(ODPA)}_2$ , para la cual se añaden los siguientes reactivos en el matraz: 0,025 gr (0,2 mmol) de óxido de cadmio, 0,200 gr (0,6 mmol) de ácido octadecilfosfónico (ODPA) y 2,9 gr (7 mmol) de óxido de trioctilfosfina (TOPO) que actuará como medio de reacción. Después de añadir los reactivos se conecta la atmósfera inerte de nitrógeno que se mantendrá durante toda la reacción. Con ligera agitación, se eleva la temperatura hasta 130°C, donde todos los sólidos ya están fundidos y disueltos

en TOPO, y se aplica vacío durante una hora para eliminar las trazas de humedad que hayan podido adsorber los reactivos. Al terminar se vuelve a conectar el flujo de nitrógeno y se sigue aumentando la temperatura en pequeños intervalos hasta 270°C, temperatura que se mantiene hasta que la disolución se vuelve incolora, indicativo de que se ha formado el complejo  $\text{Cd(ODPA)}_2$ . El proceso de nucleación se inicia a 265°C inyectando 0,43 mL de una disolución de selenio en trioctilfosfina (TOP) 1 M (0,4 mmol), preparada con anterioridad en atmósfera inerte de argón en una caja de guantes. Inmediatamente después de la inyección, se baja la temperatura a 255°C para que comience el proceso de crecimiento. Al cabo de 21 horas, se para la reacción bajando la temperatura a 70°C e inyectando 3 mL de tolueno en el matraz. Además se han tomado alícuotas a diferentes tiempos, en las que se han extraído 0,1 mL del matraz con una jeringuilla y se han diluido en 1 mL de tolueno. Durante esta síntesis se recogen alícuotas a tiempos de reacción de 10 minutos, 30 minutos, 2 horas y 21 horas, de modo que se obtienen nanocristales de distintas formas y tamaños.

Tras la síntesis de los nanocristales, tanto para las alícuotas como para el final de reacción, es necesario realizar un proceso de purificación para eliminar los productos orgánicos que no forman parte de la esfera de ligandos de los nanocristales. La purificación se realiza mediante una separación líquido-líquido, donde se mezclan las partículas dispersas en tolueno con metanol, en una proporción de 1:3. Los productos orgánicos serán estables en metanol mientras que los nanocristales serán inestables. Una vez mezclados ambos disolventes, la mezcla se sonica en un baño de ultrasonidos durante dos minutos y se centrifuga a 14000 rpm durante 5 minutos. Los nanocristales sedimentados se redispersan en tolueno y se repite el proceso una vez más.

Las partículas dispersadas en tolueno se conservan en oscuridad y a una temperatura de 4°C.

### **3.1.2. Nanocristales de forma piramidal**

La síntesis y purificación de los nanocristales piramidales de CdSe se realiza siguiendo el mismo procedimiento descrito para los nanocristales cilíndricos con alguna modificación.



Después de la formación del complejo  $\text{Cd}(\text{ODPA})_2$ , se baja la temperatura a  $80^\circ\text{C}$  y se inyectan  $4\ \mu\text{L}$  ( $0,05\ \text{mmol}$ ) de 1,2-dicloroetano (DCE). A continuación, se sube la temperatura a  $265^\circ\text{C}$  y se continúa exactamente igual que en el caso de la síntesis de nanocristales de forma cilíndrica. En condiciones de exceso de selenio, el DCE añadido reacciona con el TOP, generando iones cloruro<sup>13</sup> que se incorporan a la esfera de ligandos de los nanocristales. Durante esta etapa, tiene un proceso de maduración en disolución que se traduce en una modificación de la forma cilíndrica inicial hasta una forma piramidal, tal y como se muestra en el esquema de la Fig. 4. Es importante señalar que tanto en la síntesis de nanocristales en forma de cilíndrica o piramidal, la forma inicial es compartida por ambos tipos. La transformación o cambio de forma se produce exclusivamente en etapas tardías de la reacción en presencia de DCE.



Fig. 4. Esquema de la reacción para la obtención de nanocristales cilíndricos y piramidales.

### 3.2. Caracterización óptica y morfológica

Para las medidas de espectroscopia óptica, se ha utilizado una cubeta de cuarzo con paso óptico de  $10\ \text{mm}$  y volumen reducido ( $400\ \mu\text{L}$ ). La absorción se ha medido entre  $800$  y  $400\ \text{nm}$  y la emisión con una energía de excitación de  $400\ \text{nm}$ , apertura de  $4\ \text{nm}$  y tiempo de integración de  $0,1\ \text{s}$ . Todas las muestras se han igualado en densidad óptica, antes de medir la fotoluminiscencia, mediante espectroscopia óptica UV-Vis. Las medidas de espectroscopia de absorción UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro Cary® 50 (Varian) y las medidas de espectroscopia de fluorescencia se realizaron en un fluorímetro Fluoromax® 4 (Horiba), ambos con lámparas de xenón.

Para preparar las muestras de TEM, se han utilizado rejillas de cobre de EMS (CF300-Cu) sobre los que se ha depositado muestras de las alícuotas diluidas en tolueno al menos 100 veces. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM1010 (100 kV) acoplado a una cámara BioScan de Gatan y con sistema de análisis de imagen DigitalMicrograph.

### 3.3. Tratamientos electroquímicos

La celda electroquímica utilizada es un recipiente de vidrio cerrado con cuatro bocas y doble pared para permitir la termostatación ( $T=25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Las medidas se realizaron en ausencia de oxígeno, ya que es electroactivo y puede interferir en el intervalo de potencial de interés. Para ello, se acopló un paso de gases con una llave de doble vía, que permite burbujear nitrógeno a través de la disolución, previamente a la medida y sobre la disolución durante la medida, con el fin de mantener una atmósfera inerte.

El **electrolito** empleado es una disolución de acetonitrilo con un electrolito soporte de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 0,1 M. El **electrodo de trabajo** utilizado es una barra de carbón vítreo SIGRADUR® (HTW) de 10 mm de longitud y 1 mm de sección, sobre el que se depositan los nanocristales por goteo (*drop-casting*) a partir de la dispersión en tolueno. Por evaporación del disolvente, se obtiene un depósito multicapa con los nanocristales distribuidos aleatoriamente. Como **electrodo auxiliar** se utilizó una lámina cuadrada de platino (99,998%) y de mayor área superficial que el electrodo para evitar polarizaciones. El potencial del electrodo de trabajo se mide frente a un **electrodo de referencia** de Ag/AgNO<sub>3</sub> (0,5326 V vs NHE) fabricado en el laboratorio. El electrodo consta de dos partes, un tubo de vidrio donde se coloca un hilo de plata en contacto con una disolución de AgNO<sub>3</sub> 0,01 M y TBAP 0,1 M en acetonitrilo, sellado con silicona en la parte superior y con una fibra porosa en la parte inferior. Esta parte del electrodo se une a un capilar luggin que contiene la misma disolución que el electrolito.

El procedimiento llevado a cabo para **limpieza de los electrodos** de carbón vítreo consiste en una sonicación en tolueno, un pulido sobre un paño

*microcloth* con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  (Buehler), sonicación en agua destilada ultrapura y secado en estufa. Para la limpieza del contraelectrodo se quema el platino con un mechero bunsen, se aclara con agua destilada ultrapura y se seca en estufa. En el caso del electrodo de referencia el hilo de plata se lija, y se aplica el mismo procedimiento que para el contraelectrodo.

Para la **preparación de los experimentos**, es crucial una buena limpieza y la completa eliminación del agua en la célula para evitar posibles interferencias durante las medidas. En primer lugar, el electrolito soporte se introduce en un matraz sellado con un septum y se somete a ciclos consecutivos vacío/nitrógeno en una línea Schlenk, para después añadir el acetonitrilo dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. Después de introducir la disolución electrolítica en la celda, se desoxigena burbujeando nitrógeno durante al menos 30 minutos. Durante la medida, en todo momento hay un flujo de nitrógeno sobre la disolución. Bajo estas condiciones, es posible obtener una ventana de potencial de 4 V, entre -2 y +2 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .

En todas las medidas se han depositado, por goteo, 50  $\mu\text{L}$  de nanocristales de CdSe suspendidos en tolueno, para la modificación de los electrodos. Previo a la medida de la respuesta voltamétrica para el electrodo modificado, se activa el electrodo de trabajo de carbón vítreo en el electrolito fondo, entre los límites de estabilidad del disolvente (ACN).

En los experimentos se ha utilizado un potenciostato Autolab PGSTAT30 con el software GPES 4.9., así como una caja de Faraday para obtener una relación señal/ruido óptima.

### **3.4. Reactivos empleados**

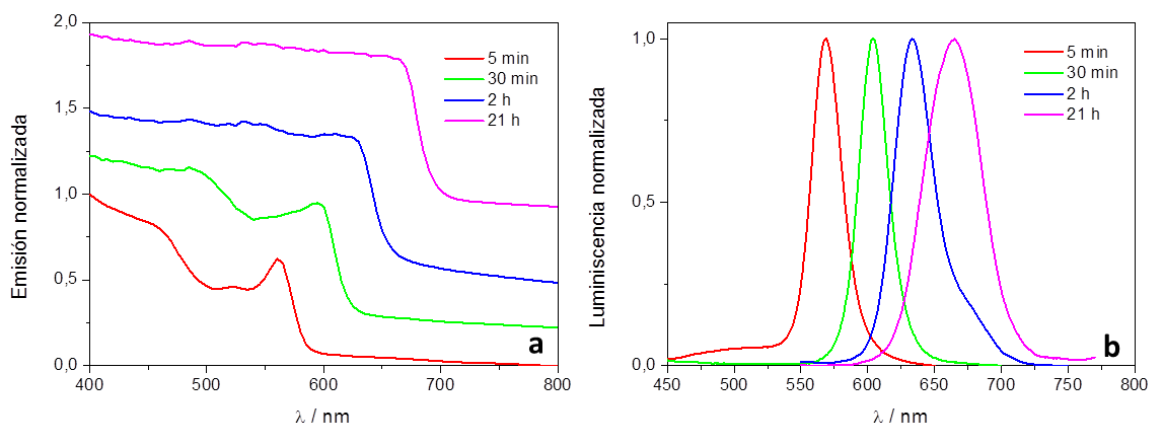
El óxido de cadmio (99,998%), el polvo de selenio (99,999%) y el ácido octadecilfosfónico (ODPA cristalino, 97%) fueron adquiridos en Alfa Aesar. La trioctilfosfina (TOP, 97%), el acetonitrilo anhidro (ACN, 99,8%) y el perclorato de tetrabutilamonio (TBAP, 97%) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El óxido de trioctilfosfina (TOPO, 98%) y el nitrato de plata (99,8%) fueron adquiridos en Merck. Los disolventes, tolueno (99,5%) y 1,2-dicloroetano (DCE, 99,5%)

fueron adquiridos en Panreac y metanol (99,9%) en Sigma-Aldrich. Todos los reactivos fueron usados tal y como se recibieron y sin purificación adicional.

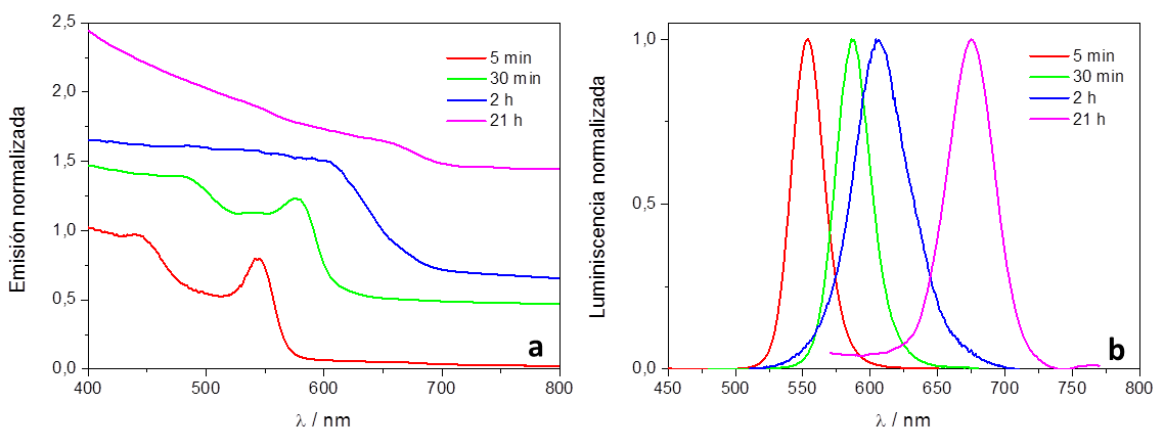
## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Caracterización óptica y morfológica

En las Fig. 5 y Fig. 6 se muestran los espectros de absorción y emisión normalizados de los nanocristales de CdSe con forma cilíndrica y forma piramidal respectivamente tomados a diferentes tiempos de reacción.



**Fig. 5.** Espectros de absorción (a) y emisión (b) de los nanocristales de CdSe con forma cilíndrica a tiempos de reacción de 5 minutos, 30 minutos, 2 horas y 21 horas.



**Fig. 6.** Espectros de absorción (a) y emisión (b) de los nanocristales de CdSe con forma piramidal a tiempos de reacción de 5 minutos, 30 minutos, 2 horas y 21 horas.

Mediante esta caracterización óptica se puede apreciar como la longitud de onda de los procesos de absorción y emisión aumenta a medida que aumenta el tamaño de la partícula, por lo que la magnitud del intervalo de energías prohibidas disminuye, provocando una pérdida del confinamiento cuántico.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los valores de las longitudes de onda de absorción y emisión obtenidos para las diferentes alícuotas. Los resultados

están de acuerdo con lo esperado, es decir, que a mayor tamaño de partícula, tanto el borde de absorción como la longitud de onda de emisión se desplazan a menores energías. El tamaño de las partículas, obtenidas tras largos tiempos de reacción, es superior al tamaño necesario para observar efectos de confinamiento cuántico y, por tanto, los valores del borde de absorción y longitud de onda de emisión de luminiscencia, en estos casos, son cercanos a los del material semiconductor en volumen. Las longitudes de onda correspondientes a los bordes de absorción de las alícuotas de los nanocristales cilíndricos están comprendidos entre 561 y 646 nm y las longitudes de onda máximas de emisión entre 569 y 664 nm. Para los nanocristales piramidales, los bordes de absorción están comprendidos entre 544 y 660 nm y las longitudes de onda máximas de emisión entre 553 y 675 nm. De acuerdo con estos datos, se puede observar que la incorporación de cloro a la esfera de ligandos modifica las propiedades ópticas de los nanocristales piramidales incluso a tiempos de reacción cortos.

En la Fig. 7 se presenta un esquema simplificado de la variación del intervalo de energías prohibidas en nanocristales de CdSe, donde se observa el efecto de confinamiento cuántico en relación al tamaño.

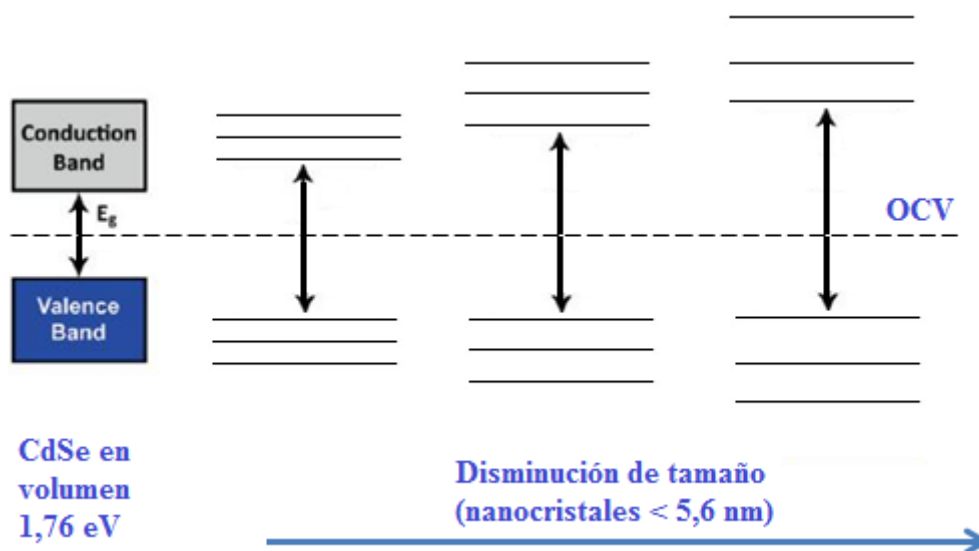


Fig. 7. Esquema de la variación del intervalo de energías prohibidas en nanocristales de CdSe en comparación con el CdSe en volumen.

El radio del excitón de Bohr para el CdSe es de aproximadamente 5,6 nm<sup>14</sup>, tamaño a partir del cual se observan fenómenos debidos a confinamiento cuántico. El intervalo de energías prohibidas del material en volumen ( $E_g$ ) es de 1,76 eV.

La Fig. 8, muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) tanto para los nanocristales cilíndricos como para los piramidales a distintos tiempos de síntesis. Como puede observarse, en el caso de los nanocristales piramidales, la forma evoluciona desde esferas, pasando por cilindros hasta convertirse en pirámides (con la consiguiente incorporación de cloro enlazado al cadmio superficial a medida que aumenta el tiempo de reacción<sup>15</sup>). En el caso de los nanocristales cilíndricos, la forma se mantiene durante toda la reacción, salvo en los instantes iniciales donde las partículas aún son esféricas, produciéndose un cambio de tamaño en radio y longitud. Para el cálculo de las estadísticas de tamaño se midieron al menos 100 partículas para cada una de las alícuotas.

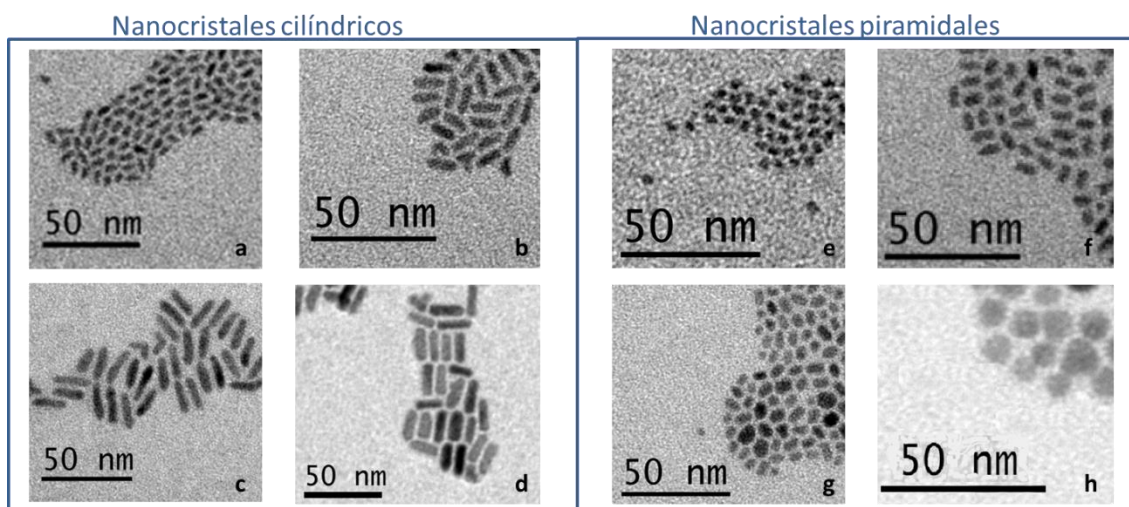


Fig. 8. Imágenes de TEM de nanocristales de CdSe cilíndricos a diferentes tiempos de reacción: 5 minutos (a), 30 minutos (b), 2 horas (c) y 21 horas (d) y piramidales a los mismos tiempos de reacción: 5 minutos (e), 30 minutos (f), 2 horas (g) y 21 horas (h).

En la Tabla 1 se presenta además de los valores de las longitudes de onda de los bordes de absorción y máximo de emisión, la variación del tamaño y la forma de los nanocristales obtenido a partir la de las fotografías del TEM para las diferentes alícuotas. De acuerdo con las diferentes formas que presentan los nanocristales las longitudes características varían en función de la geometría. En los nanocristales de forma esférica se ha medido el diámetro de

la esfera, para los nanocristales cilíndricos la longitud de la generatriz y el diámetro de la base, mientras que para las pirámides se ha medido la distancia entre dos aristas de la base.

**Tabla 1. Propiedades ópticas, tamaño y forma de las diferentes alícuotas de los nanocristales sintetizados**

<b>CdSe cilíndrico</b>				
<b>Alícuota</b>	<b><math>\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}</math></b>	<b><math>\lambda_{\text{em}} / \text{nm}</math></b>	<b>Tamaño / nm</b>	<b>Forma</b>
5 min	561	569	$4,1 \pm 0,8$	Esférica (deformada)
30 min	594	604	$11 \pm 1 / 3,3 \pm 0,2$	Cilíndrica
2 horas	617	634	$17 \pm 1 / 4,1 \pm 0,5$	Cilíndrica
21 horas	646	664	$18 \pm 2 / 5,3 \pm 0,7$	Cilíndrica
<b>CdSe piramidal</b>				
<b>Alícuota</b>	<b><math>\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}</math></b>	<b><math>\lambda_{\text{em}} / \text{nm}</math></b>	<b>Tamaño / nm</b>	<b>Forma</b>
5 min	544	553	$3,2 \pm 0,6$	Esférica
30 min	576	587	$6,2 \pm 0,7 / 3,1 \pm 0,4$	Cilíndrica
2 horas	598	605	$4,5 \pm 0,7$	Piramidal
21 horas	660	675	$8 \pm 1$	Piramidal

Según se ha mencionado anteriormente, el radio del excitón de Bohr para el CdSe es de 5,6 nm, por lo que para los nanocristales cilíndricos solo presenta confinamiento cuántico en las tres dimensiones la primera alícuota. Para los tiempos más largos de reacción, existe confinamiento cuántico en dos dimensiones.

En el caso de la síntesis de nanocristales piramidales, la primera alícuota, de forma esférica, y la tercera, de forma piramidal, presentan confinamiento en las tres dimensiones. La segunda alícuota, con forma de cilindro, presenta confinamiento en dos dimensiones. El tamaño de los nanocristales correspondientes a la última alícuota, sin embargo, impide que exista confinamiento cuántico.

## **4.2. Estudio del intervalo de energías prohibidas mediante voltametría cíclica**

Con el fin de estudiar la posible relación entre el intervalo electroquímico de energías prohibidas y el calculado con espectroscopia óptica, se han caracterizado mediante voltametría cíclica, diferentes alícuotas a distintos tiempos de reacción de nanocristales cilíndricos y piramidales.



#### 4.2.1. Antecedentes del tema

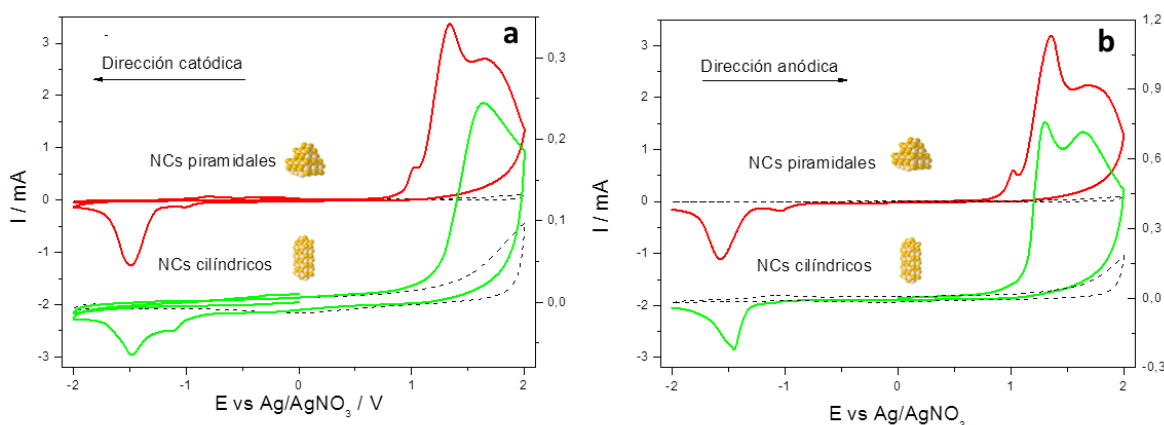
Los primeros trabajos en los que el potencial redox se relacionaba con el tamaño del cristal se remontan a 1982, cuando A. Henglein<sup>16</sup> y L. Brus<sup>17</sup> observaron variaciones en la respuesta fotoquímica de dispersiones coloidales de calcogenuros de cadmio. Asimismo, A. Efros<sup>18</sup> observó variaciones en la absorción de cristales embebidos en una matriz sólida. En 2001, A.J. Bard reportó la correlación entre el intervalo de energías prohibidas, medido mediante técnicas electroquímicas y mediante espectroscopia óptica, para nanocristales de CdS<sup>19</sup>. En este trabajo se relaciona la electroafinidad de los nanocristales con los procesos catódicos del voltamograma, donde cabría esperar una inyección de electrones y el potencial de ionización con los procesos anódicos, donde se produciría una inyección de huecos. Desde entonces, la voltametría cíclica ha sido propuesta en numerosas ocasiones para intentar medir el intervalo de energías prohibidas en nanocristales semiconductores en función del tamaño de partícula<sup>20,21</sup>.

Sin embargo, los potenciales correspondientes a los procesos redox que tienen lugar en los nanocristales al aplicar un barrido cíclico de potencial, además de depender del tamaño de partícula, se ha demostrado que también dependen de otros factores físico-químicos como el tipo de disolvente empleado<sup>22</sup>, el sustrato así como los ligandos que recubren la partícula<sup>23,24</sup>.

L. de Cueva y col.<sup>25</sup>, han demostrado que la respuesta electroquímica de los nanocristales de CdSe depende de su forma y tamaño, pero fundamentalmente de su composición superficial. Sus resultados indican que la diferencia de potencial entre los procesos de oxidación y de reducción no puede relacionarse directamente con el intervalo óptico de energías prohibidas para sus cristales de estudio. El análisis correlacionado de la superficie por XPS demuestra que los procesos anódicos corresponden a la oxidación del selenio en diferentes entornos químicos o cristalográficos y a la oxidación de especies presentes en la superficie, como el cloro enlazado al cadmio en la esfera de ligandos. De la misma forma los procesos catódicos, que tiene lugar posteriormente a los procesos anódicos, están relacionados con una reducción parcial de los compuestos previamente oxidados.

#### 4.2.2. Influencia de la dirección inicial del barrido potencial en la respuesta voltamétrica

En este estudio se han utilizado nanocristales de CdSe de forma cilíndrica y piramidal, con tiempos de reacción de 21 horas, sintetizados y caracterizados siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de este trabajo. La Fig. 9 muestra la respuesta voltamétrica de los nanocristales cuando la dirección inicial del barrido de potencial es anódica ( $0 \rightarrow +2\text{V}$ ) seguido de un barrido catódico ( $+2\text{V} \rightarrow -2\text{V}$ ) (a) y cuando la dirección inicial de barrido es catódica ( $0 \rightarrow -2\text{V}$ ) seguido de un ciclo completo ( $-2\text{V} \rightarrow +2\text{V} \rightarrow -2\text{V}$ ) (b).

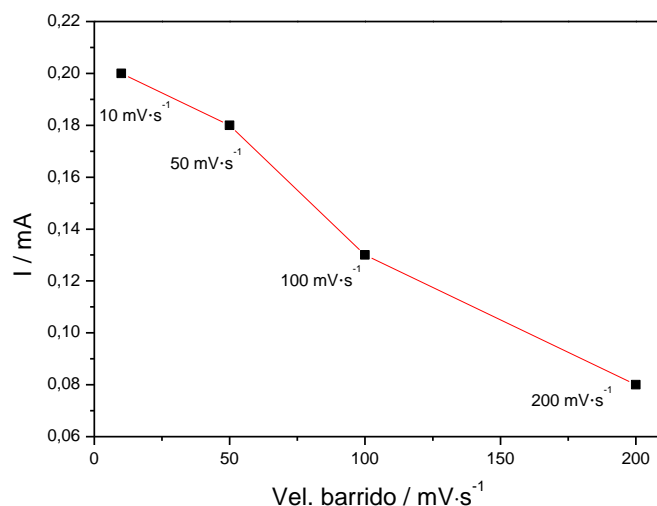


**Fig. 9.** Voltamogramas de nanocristales de CdSe de forma cilíndrica y piramidal con barrido inicial anódico (a) y barrido inicial catódico (b) registrados a  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . La línea discontinua representa el fondo. El eje de ordenadas de la derecha se corresponde con las pirámides y el de la izquierda con los cilindros.

En primer lugar hay que señalar que si el barrido inicial es en dirección catódica, no se detectan procesos de reducción independientemente del tipo, tamaño y concentración de los nanocristales de CdSe, de acuerdo con resultados obtenidos anteriormente<sup>25</sup>. En todos los casos, solo se han detectado una respuesta catódica, si el nanocrystal se somete previamente a un barrido anódico. Por tanto el pico de reducción que se observa a  $-1,4 \text{ V}$  en el segundo barrido catódico, está relacionado con el proceso previo de oxidación. Esta es una razón más por la cual no se puede asignar la diferencia de potencial entre la respuesta catódica y anódica a las posiciones energéticas de la banda de conducción y la banda de valencia, respectivamente.

Por otra parte se observa que el voltamograma, para las pirámides de CdSe, es similar independientemente de la dirección inicial del barrido de potencial (Fig. 9a y

9b/línea roja). La parte anódica está compuesta de dos picos bien definidos a 1,4 y 1,7 V y un hombro centrado a 1V. Por el contrario, el voltamograma para los nanocristales cilíndricos, difiere notablemente dependiendo de la dirección del barrido. Si la dirección inicial del barrido de potencial es anódica (Fig.9a/línea verde), se obtiene una onda bien definida con dos contribuciones a 1,3 y 1,6V similares a las observadas en pirámides. La diferencia de energía de 0,3–0,4V entre ambos procesos, implica una variación de energía de 57 kJ·mol<sup>-1</sup> para una transferencia de 2e<sup>-</sup>. Por tanto los dos picos de corriente observados a 1,4–1,7 V y 1,3–1,6V podrían corresponder a la oxidación del selenio situado en diferentes caras cristalográficas, tanto en pirámides como en cilindros. Alternativamente dichos picos podrían ser asignados a diferentes estados de oxidación del selenio<sup>26</sup>.



**Fig. 10.** Intensidad de corriente a 1,2 V de un voltamograma de CdSe cilíndrico (tiempo de reacción de 21 horas) a diferentes velocidades de barrido, tras un primer barrido catódico.

Es interesante reseñar que para los nanocristales cilíndricos, cuando la dirección inicial del barrido es en sentido catódico (Fig.9b/línea verde), el pico a 1,3 V está fuertemente atenuado. Se ha determinado que el proceso que tiene lugar a dicho potencial es una transferencia de carga lenta, ya que la intensidad de corriente aumenta al disminuir la velocidad de barrido, tal y como se muestra en la Fig. 10. Esto podría ser debido a la alta densidad de ligandos de cadena alquílica larga (ODPA) que recubren la superficie de los cilindros, en comparación con las pirámides (con menor densidad)<sup>15</sup>, que actúan como una barrera aislante. Alternativamente, la atenuación en la intensidad de ese pico

puede ser debida a la inyección de electrones en trampas superficiales, efecto que se explica en el apartado 4.4.

El pico de baja intensidad a potenciales de 1 V, solo se observa en los nanocristales piramidales y puede ser considerado como una huella de la presencia de cloruros en la esfera de ligandos de los nanocristales.

#### 4.2.3. Variación de los potenciales redox en función del tamaño de los nanocristales

La Fig. 11 muestra los voltamogramas para diferentes alícuotas a distintos tiempos de reacción de nanocristales cilíndricos de CdSe. Es necesario reseñar que, en todos los experimentos, la dirección inicial del primer barrido de potencial es en dirección catódica ( $0 \rightarrow -2\text{V}$ ) seguido por un ciclo completo ( $-2\text{V} \rightarrow +2\text{V} \rightarrow -2\text{V}$ ).

El potencial del pico de reducción se mantiene constante a  $-1,28\text{ V}$  a medida que aumenta el tamaño de los cilindros, tal y como se muestra en la Fig. 11b, salvo para la alícuota de 5 minutos, lo cual se podría explicar por el cambio de forma que sufren las partículas en la síntesis, ya que a 5 minutos los nanocristales aún no tienen forma de cilindro sino de esfera.

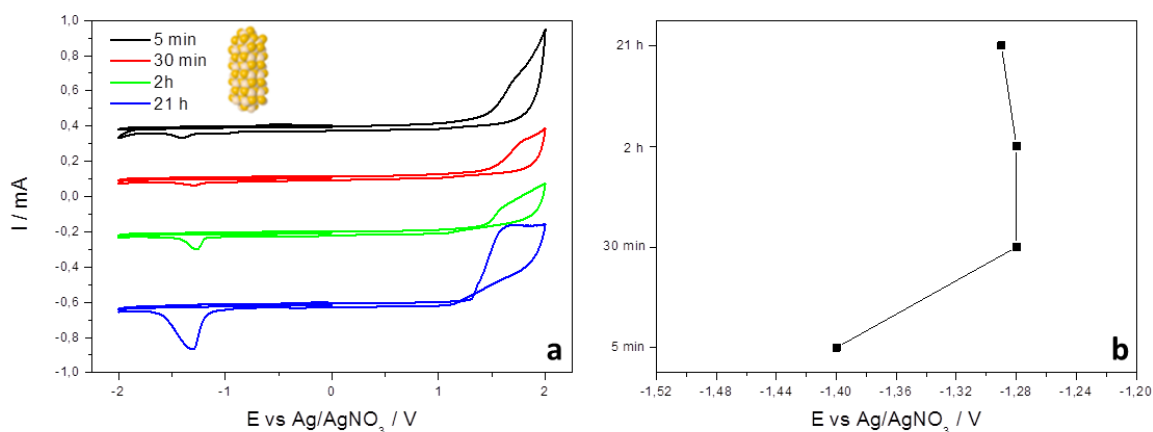


Fig. 11. Voltamogramas de diferentes alícuotas de nanocristales de CdSe de forma cilíndrica (velocidad de barrido de  $0,1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y potenciales de pico catódicos (b) correspondientes a cada voltamograma.

Análogamente, en la Fig. 12 se muestran los voltamogramas para diferentes tiempos de reacción de nanocristales piramidales junto con la variación del potencial de pico catódico. En este caso, el potencial de pico de reducción se desplaza hacia valores menos catódicos a medida que aumenta el tamaño de

los nanocristales. Además se puede apreciar como la incorporación de cloro anticipa el proceso de oxidación a valores menos anódicos. Este comportamiento estaría de acuerdo con lo esperado para la variación del intervalo de energías prohibidas en función del tamaño de los nanocristales. Sin embargo la estabilidad del potencial de reducción mostrado para los cilindros pone de manifiesto que el proceso catódico no está relacionado con la electroafinidad sino con la superficie de los nanocristales.

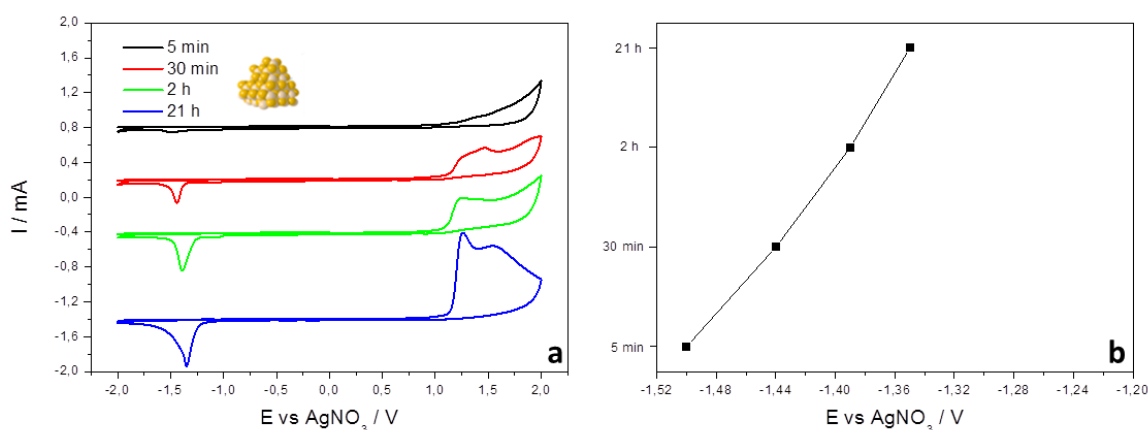


Fig. 12. Voltamogramas de diferentes alícuotas de nanocristales de CdSe de forma piramidal (velocidad de barrido de  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y potenciales de pico catódicos (b) correspondientes a cada voltamograma.

La variación de tamaño de los nanocristales no parece afectar al potencial de pico en el caso de los nanocristales cilíndricos, donde hay un ambiente químico constante, con una esfera de ligandos que solo contiene ligandos derivados del ODP<sup>15</sup>. De hecho, en el crecimiento de los cilindros, a medida que aumenta el tiempo de reacción, se mantienen las mismas caras cristalográficas. Sin embargo, para el caso de los nanocristales piramidales, a medida que aumenta el tiempo de reacción hay un cambio de forma y de ambiente químico debido a la incorporación de iones cloruro a la superficie, si se observa un cambio del potencial de pico catódico con el tamaño.

En la Tabla 2 se presentan los datos del intervalo de energías prohibidas a partir de los procesos redox, calculados como la diferencia de potencial entre el inicio del proceso de oxidación y el inicio del proceso de reducción<sup>21</sup>.

Los valores obtenidos para el gap electroquímico a partir de los procesos redox indican que no hay relación con el intervalo de energías prohibidas de los nanocristales, ya que ni siquiera la energía disminuye a medida que aumenta el

tamaño. Además los valores obtenidos para los nanocristales de mayor tamaño, donde no existe confinamiento cuántico, es del orden de los obtenidos para tamaños más pequeños.

Tabla 2. Intervalos de energías prohibidas a partir de los procesos redox en voltametría cíclica		
Alícuota	CdSe cilíndrico	CdSe piramidal
5 min	2,4 eV	2,4 eV
30 min	2,4 eV	2,2 eV
2 horas	2,5 eV	2,1 eV
21 horas	2,2 eV	2,2 eV

Estos datos apuntan a que los procesos electroquímicos dependen del ambiente superficial y de las caras cristalográficas del nanocristal y no se pueden relacionar directamente con el intervalo de energías prohibidas.

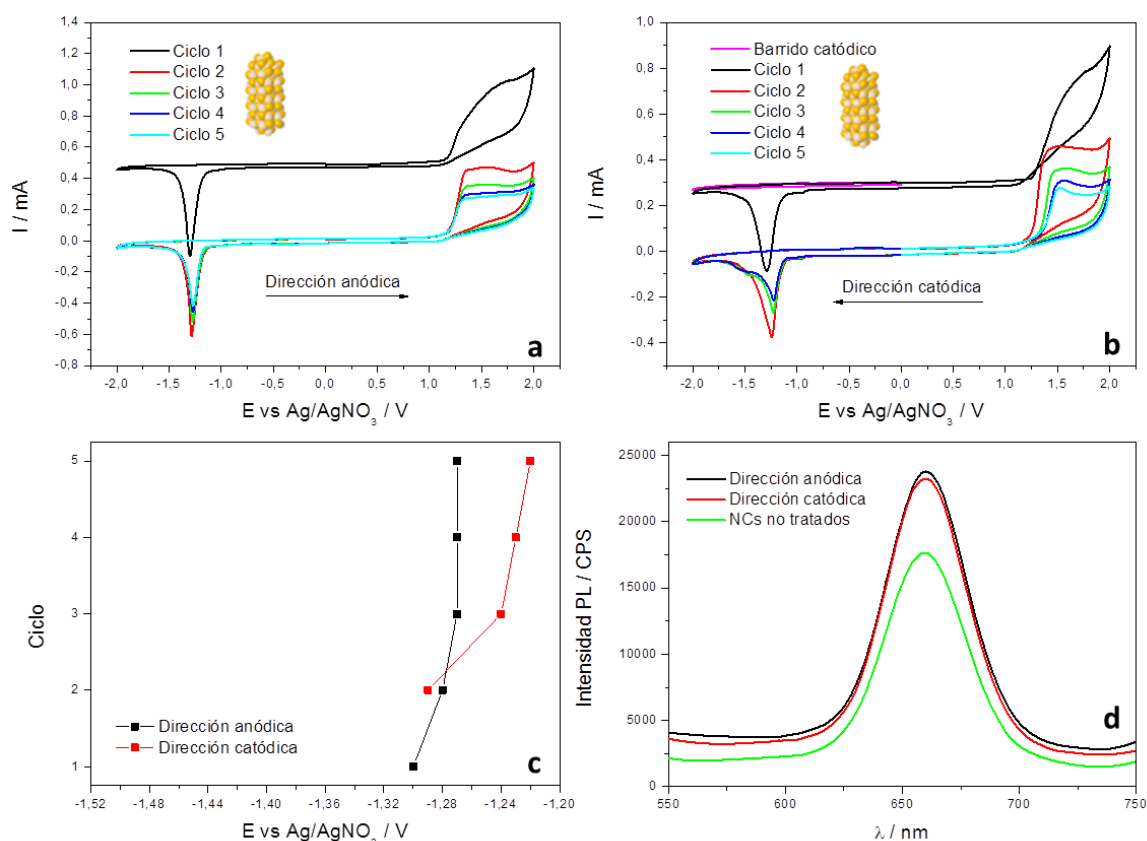
#### 4.3. Estudio de corrosión de los nanocristales mediante voltametría cíclica

Otra forma de estudiar la influencia de la variación del tamaño de los nanocristales es oxidarlos (o corroerlos) mediante la aplicación de sucesivos ciclos de potencial entre los límites de estabilidad del disolvente. En nuestro caso, se han aplicado cinco ciclos iniciando el barrido tanto en dirección catódica como en dirección anódica.

En la Fig. 13 se muestran los voltamogramas obtenidos después de la aplicación de ciclos sucesivos de potencial para nanocristales cilíndricos a tiempo de reacción de 21 horas. Al aumentar el número de ciclos, tiene lugar una disminución de la carga de oxidación y consecuentemente una disminución de la carga de reducción. Además para cada ciclo, la carga de reducción siempre es menor que la carga de oxidación correspondiente, lo que indicaría una parcial reversibilidad para la oxidación de selenio no observada en medidas de XPS<sup>25</sup>.

Si el barrido inicial de potencial es en dirección anódica (Fig. 13a), el potencial de pico catódico es constante a partir del segundo barrido (-1,28 V). En el primer barrido anódico se observa una sobretensión para el proceso de oxidación debida probablemente a la presencia de impurezas provenientes de la síntesis. Sin embargo, si el barrido inicial de potencial aplicado es en

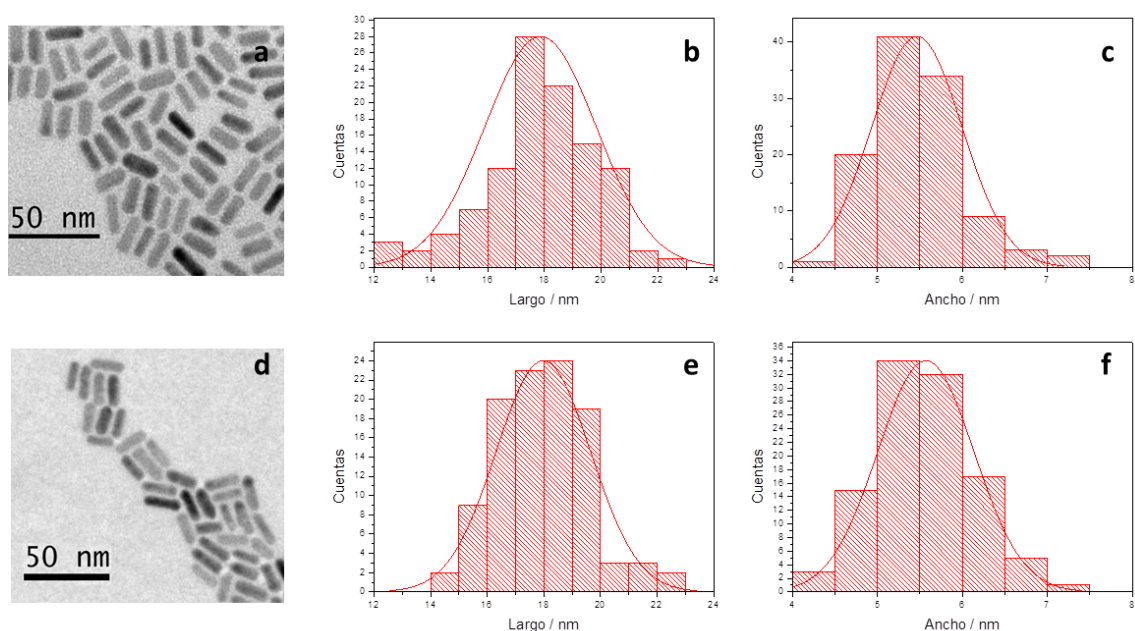
dirección catódica (Fig. 13b), se observa una sobretensión de activación para el proceso de oxidación, con el concomitante desplazamiento del potencial de pico anódico, indicando un aumento de la irreversibilidad con el número de ciclos. Sin embargo, el potencial de pico catódico (-1,25 V) tiene el mismo comportamiento independiente de la dirección de barrido inicial, es decir, permanece prácticamente constante.



**Fig. 13.** Voltametría cíclica (5 ciclos) para nanocristales cilíndricos de 21 horas de reacción. Dirección inicial del barrido de potencial anódica (a) y catódica (b). Variación del potencial de pico catódico en función del número de ciclos para ambas direcciones de barrido (c). Fotoluminiscencia de los nanocristales con y sin tratamiento electroquímico (d).

En la Fig. 14 se presentan imágenes de TEM junto con las distribuciones de tamaño para las partículas después de los 5 ciclos, tanto en dirección inicial anódica como catódica. Los tamaños de los nanocristales obtenidos son de  $18 \pm 2 \times 5,5 \pm 0,5$  nm independientemente de la dirección de barrido inicial. Comparándolo con el valor obtenido en la caracterización inicial, se puede descartar que exista corrosión de las partículas. Además en la Fig. 13d se presenta la fotoluminiscencia de las partículas antes y después de los tratamientos electroquímicos, en las que no se aprecia movimiento de la

longitud de onda de emisión de los nanocristales, lo que confirma que no existe variación significativa de tamaño por corrosión electroquímica.



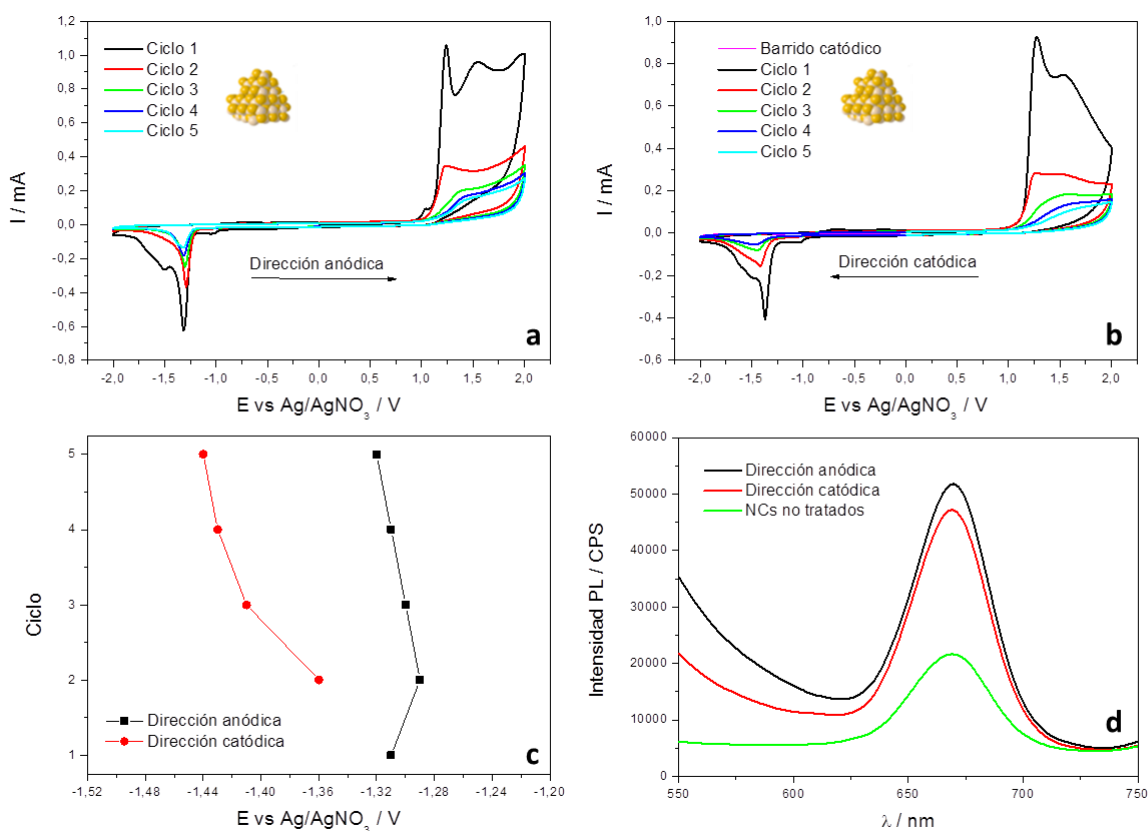
**Fig. 14.** Imágenes de TEM y estadísticas de tamaños de nanocristales cilíndricos de 21 horas de reacción después de los 5 ciclos aplicados (Fig. 4.7) en dirección anódica (a) y dirección catódica (d) y sus correspondientes estadísticas de tamaño (b/c y e/f respectivamente).

En el caso de nanocristales con forma piramidal, los resultados muestran un comportamiento similar a los nanocristales cilíndricos en cuanto a la relación de carga anódica y catódica. Sin embargo existen diferencias notables: En primer lugar, aparece el pico característico asignado a la oxidación del cloro a 1,0V (Fig. 15a). En segundo lugar, se puede deducir que la sobretensión para la reducción en el caso de las pirámides es mayor si inicialmente se inyectan electrones en el barrido catódico. De forma general, para las pirámides, el desplazamiento hacia sobretensiones más anódicas o catódicas pone de manifiesto un aumento de la irreversibilidad del proceso a medida que se incrementa el número de barridos de potencial.

Es reseñable que la oxidación tiene lugar a potenciales menos anódicos para partículas que contienen cloro en comparación con aquellas que no cuentan con la presencia del halógeno. Según la bibliografía, el cloro puede actuar como un agente dopante de tipo  $n^{27}$ . Este efecto dopante tiene que entenderse como un desplazamiento del potencial superficial y no como un dopaje clásico donde el dopante adquiere posiciones definidas dentro de la red. Además, las



pirámides al tener menos ligandos de ODPa por unidad de área se pueden favorecer reacciones en su superficie.

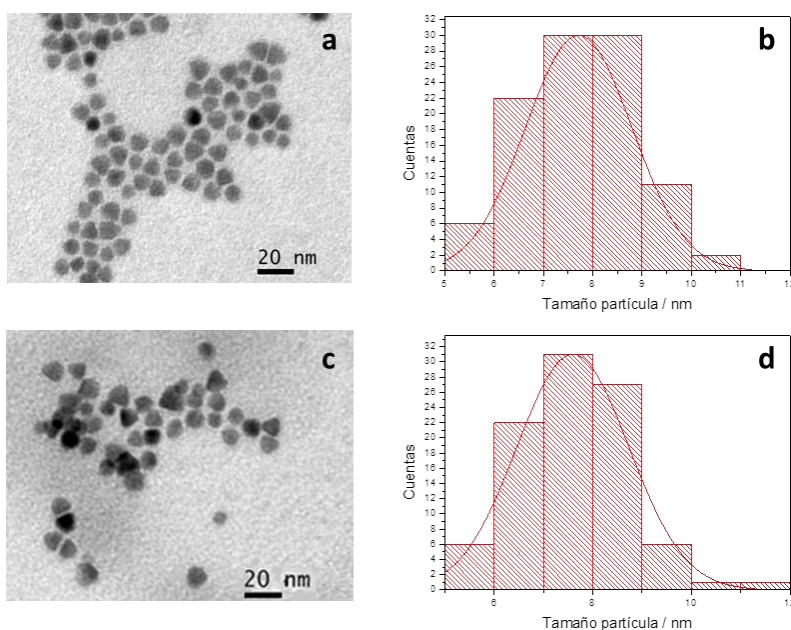


**Fig. 15. Voltametría cíclica (5 ciclos) para nanocristales piramidales de 21 horas de reacción. Dirección inicial del barrido de potencial anódica (a) y catódica (b). Variación del potencial de pico catódico en función del número de ciclos para ambas direcciones de barrido (c). Fotoluminiscencia de los nanocristales con y sin tratamiento electroquímico (d).**

En la Fig. 16 se presentan imágenes de TEM junto con las distribuciones de tamaño para los nanocristales piramidales después de los 5 ciclos en ambas direcciones. Los tamaños obtenidos son de  $7,6 \pm 1,1$  nm indistintamente de la dirección de barrido inicial. Comparándolo con el valor obtenido en la caracterización inicial, como para el caso de los nanocristales cilíndricos, se descarta la corrosión electroquímica, quedando igualmente confirmado, por emisión de fotoluminiscencia, ya que los nanocristales muestran la misma longitud de onda de emisión tanto antes como después de la voltametría, tal como se muestra en la Fig. 15d.

Cabe reseñar que, tanto para nanocristales cilíndricos como piramidales, se observa un aumento de la fotoluminiscencia después de haber aplicado los ciclos de potencial en ambas direcciones (Fig. 13d y Fig. 15d). Estos resultados

se oponen a los obtenidos por otros grupos, que reportan una eliminación permanente de la emisión de las partículas tras la aplicación de un solo barrido anódico<sup>28</sup>. De todos modos, los resultados no serían comparables ya que los experimentos reportados en la literatura han sido llevados a cabo con nanocristales mucho más pequeños.



**Fig. 16. Imágenes de TEM y estadísticas de tamaños de nanocristales piramidales de 21 horas de reacción después de los 5 ciclos aplicados (Fig. 4.10) en dirección anódica (a) y dirección catódica (c) y sus correspondientes estadísticas de tamaños (b y d respectivamente).**

Finalmente, se puede concluir que la carga de oxidación/reducción es menor para los nanocristales cilíndricos que para los piramidales, es decir, la oxidación de los sitios de selenio es más efectiva en pirámides. Esto puede ser debido a la menor concentración de cadenas alquílicas largas en su superficie.

La sobretensión de activación para el proceso catódico es mayor en las pirámides. El potencial de pico está alrededor de -1,25 V para cilindros y potenciales mayores que -1,48 V para pirámides (Fig. 13c y 15c respectivamente).

Además, se puede ver cómo un barrido catódico inicial, en el que se asume una inyección de electrones, implica una sobretensión anódica que aumenta con los sucesivos ciclos en ambas partículas.

#### **4.4. Estudio del llenado de trampas superficiales mediante barrido catódico**

En el apartado 4.2.3, se muestra como la dirección inicial de barrido afecta a los procesos electroquímicos en los nanocristales. Particularmente interesante es la inexistencia de procesos de reducción cuando no existe una oxidación previa. Por esto, se han estudiado los efectos de la aplicación de barridos catódicos sobre nanocristales de forma cilíndrica y piramidal a 21 horas de reacción.

##### **4.4.1. Antecedentes del tema**

La aplicación de potenciales catódicos, ha sido reportada por varios autores como un método de inyección de electrones en los nanocristales<sup>28-30</sup>. Sin embargo, tanto los resultados obtenidos como sus interpretaciones son dispares.

El grupo de P. Mulvaney, utilizando técnicas voltamétricas combinadas con espectroscopia UV-Vis in-situ, ha observado un aumento de la luminiscencia de nanocristales core-shell de CdSe/CdS/ZnS de hasta un 200% aplicando un barrido de potencial catódico y una recuperación reversible de la luminiscencia inicial al aplicar el barrido en sentido contrario en un electrolito de acetonitrilo aireado<sup>28</sup>. Sin embargo, cuando el acetonitrilo está en atmósfera de N<sub>2</sub>, se observa una disminución de hasta un 65% en la intensidad de luminiscencia así como una recuperación reversible al aplicar el barrido en sentido contrario. En dicho trabajo se propone un mecanismo de inyección de electrones en la banda de conducción seguido por una relajación rápida en las trampas superficiales. Como explicación del fenómeno de disminución de la luminiscencia en bajo atmósfera de nitrógeno, se sugiere una recombinación no radiativa del hueco fotogenerado por la excitación de la muestra con el electrón inyectado en la trampa superficial. Sin embargo, el aumento de luminiscencia con acetonitrilo aireado, es atribuido a la adsorción de moléculas de agua sobre los iones Cd<sup>2+</sup> de la superficie del nanocristal.

Por otra parte, el grupo de D. R. Gamelin ha observado un aumento de la luminiscencia, medido simultáneamente a la aplicación del potencial, en

nanocristales de ZnSe aplicando un potencial catódico constante, que se atribuye al llenado de trampas superficiales<sup>29</sup>. Los autores concluyen que la inyección de los electrones se hace directamente sobre las trampas superficiales ya que la banda de conducción de los nanocristales de ZnSe está a potenciales muy negativos fuera de la ventana de potencial que permiten los disolventes orgánicos utilizados en las medidas electroquímicas.

El grupo de P. Guyot-Sionnest considera que la aplicación de un potencial constante provoca una inyección reversible de electrones en los estados de confinamiento cuántico de los nanocristales, lo que provoca la eliminación de los picos de absorción y provoca la aparición de transiciones de bandas en el infrarrojo<sup>30</sup>. Estos mismos efectos también han sido detectados utilizando sólidos reductores para conseguir la inyección de electrones<sup>31</sup>.

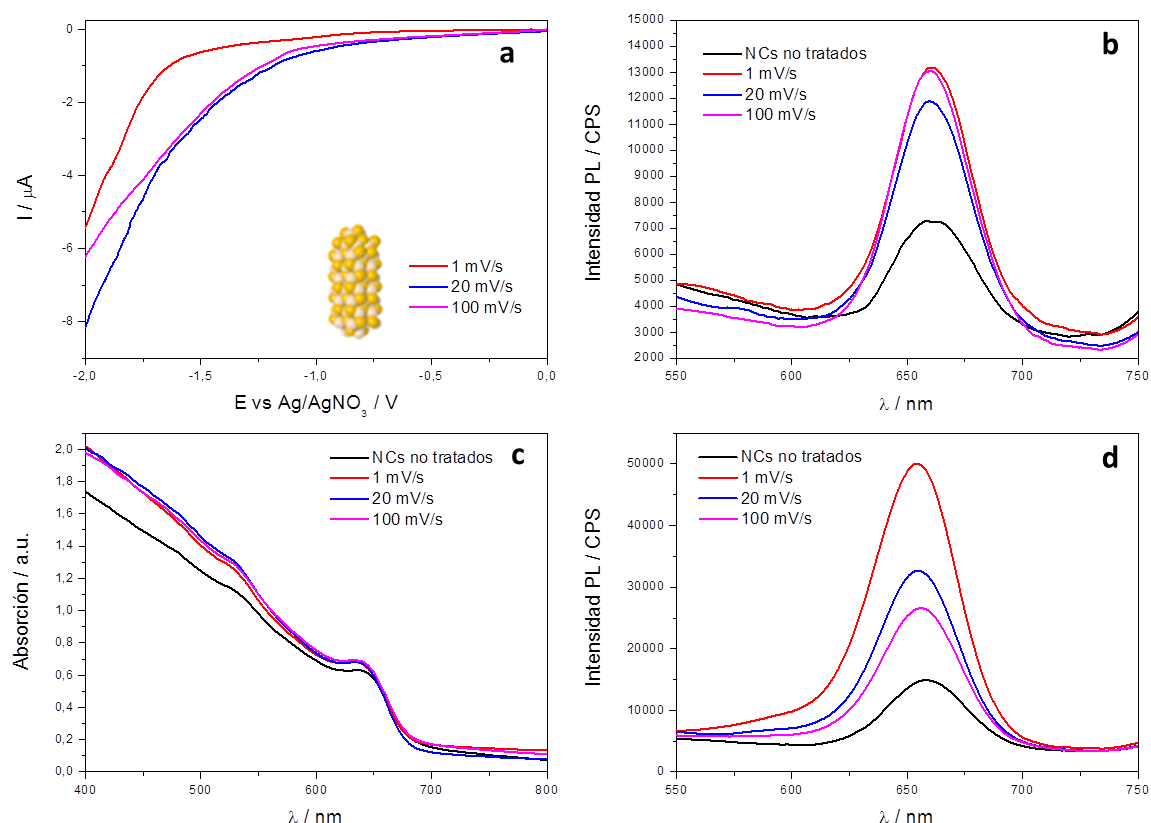
#### **4.4.2. Experimentos variando la velocidad de barrido catódica**

En nuestros experimentos se ha considerado oportuno aplicar barridos de potencial catódicos ( $0 \rightarrow -2$  V), para intentar abarcar todos los posibles tipos de defectos que se pueden dar en los nanocristales de CdSe así como variar la velocidad de barrido de potencial para comprobar si la posible inyección de electrones está controlada cinéticamente. Nann y col. han asignado a estados dentro del intervalo de energías prohibidas a posibles defectos que pueden provenir de vacantes de selenio divalente y monovalente, vacantes de oxígeno y divacantes de Se/Cd<sup>32</sup>.

Las Fig. 17a y 18a muestran el voltamograma lineal registrado a diferentes velocidades de barrido, entre 1 y 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , para nanocristales cilíndricos y piramidales respectivamente. Posteriormente se midió la fotoluminiscencia (Fig. 17b y 18b), después de haber igualado la densidad óptica de las dispersiones de los nanocristales (Fig. 17c y 18c) mediante espectroscopia óptica de absorción.

Los resultados muestran que en todos los casos hay un aumento notable de la fotoluminiscencia de los nanocristales tras los barridos de potencial, independientemente de la forma del cristal o la velocidad. Aunque por el momento no se ha podido establecer una relación entre el aumento de la

fotoluminiscencia y la velocidad de barrido, estos resultados sugieren que puede existir una inyección de electrones en las trampas superficiales, bien directamente en las trampas superficiales o en la banda de conducción para después relajarse en una trampa superficial<sup>28</sup>.

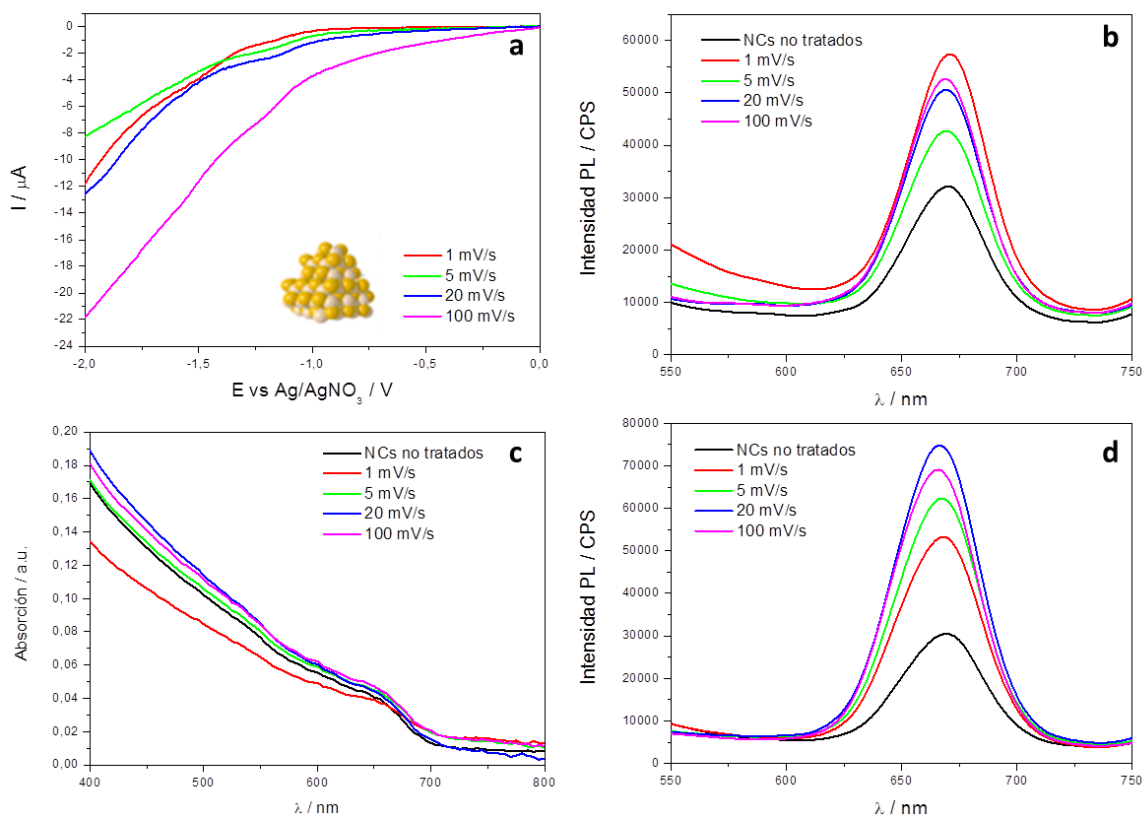


**Fig. 17.** Barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido de nanocristales cilíndricos (a). Espectros de fotoluminiscencia después de los barridos de potencial (b) y espectros de absorción en los que se iguala la densidad óptica de las muestras (c). Espectros de fotoluminiscencia tras 7 días al aire (d).

Comparando las Fig. 17b (cilindros) y 18b (pirámides), se puede apreciar cómo el aumento de la intensidad máxima de fotoluminiscencia es similar en ambos tipos de nanocristales. En ambos casos se produce un aumento del orden del 70% en comparación con los nanocristales a los que no se les ha aplicado el barrido de potencial. Por tanto, el efecto del incremento de señal de luminiscencia es común independiente a la naturaleza de la superficie de la nanopartícula, es decir, independiente de si la esfera de ligandos contiene iones cloruro o exclusivamente ligandos de ODPA.

Es interesante comentar que el aumento de la luminiscencia está en concordancia con los resultados que se han obtenido experimentalmente para partículas individuales, en los que se consiguió eliminar el *blinking* de los

nanocristales eliminando la posibilidad de una recombinación no radiativa del excitón mediante la reducción electroquímica de las trampas superficiales<sup>33</sup>.



**Fig. 18.** Barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido a nanocristales piramidales (a). Espectros de fotoluminiscencia después de los barridos de potencial (b) y espectros de absorción en los que se iguala la densidad óptica de las muestras (c). Espectros de fotoluminiscencia tras 7 días al aire (d).

Además, para comprobar la estabilidad temporal de los citados cambios en la fotoluminiscencia de las partículas sometidas a los distintos barridos de potencial, se midieron las dispersiones de nanocristales en tolueno después de 7 días de exposición al aire, en condiciones de iluminación y temperatura ambientales<sup>34</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en las Fig. 17d y 18d, en las que se puede apreciar cómo los cambios no solo son permanentes, sino que incluso reflejan un aumento extra de la emisión en presencia de oxígeno.

En la Fig. 19 se han representado las diferencias entre la intensidad de emisión de fotoluminiscencia máxima de los nanocristales tratados y la de los nanocristales sin tratar para las medidas inmediatamente después de los barridos de potencial y en la de los nanocristales expuestos 7 días al aire.

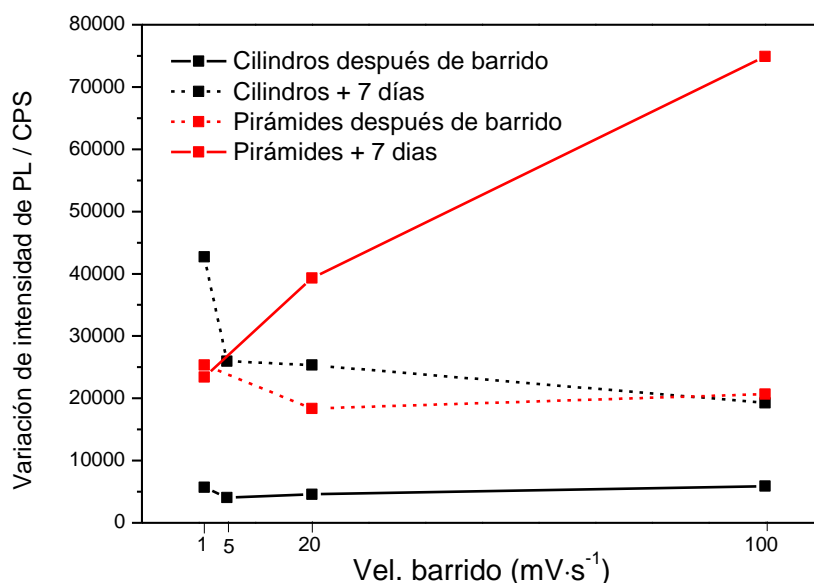


Fig. 19. Variación de la intensidad máxima de emisión para nanocristales cilíndricos y piramidales sometidos a un barrido de potencial catódico a diferentes velocidades. Después de los barridos de potencias (línea punteada) y 7 días al aire (línea sólida).

El efecto de la velocidad de barrido no parece ser importante en las medidas inmediatamente después de los experimentos (línea punteada), ya que el aumento de emisión es prácticamente constante. Sin embargo, después de 7 días al aire se produce un gran aumento de intensidad en ambos casos que depende de la velocidad de barrido. En el caso de los cilindros se produce un mayor aumento de intensidad de la fotoluminiscencia cuando los nanocristales fueron barridos a velocidades bajas, mientras que en las pirámides, la intensidad máxima aumenta a medida que aumenta la velocidad de barrido. Este resultado sugiere una dependencia del efecto del barrido con la carga y la estequiometría superficial del nanocristal y el tamaño, lo que abre un amplio camino para nuevos experimentos.

## 5. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que la voltametría cíclica no es una técnica adecuada para el cálculo del intervalo de energías prohibidas de los nanocristales de seleniuro de cadmio. Los resultados del estudio de nanocristales de CdSe de diferente tamaño (y morfología) han puesto de manifiesto que los procesos redox que se observan en el voltamograma dependen de varios factores; de la composición superficial (presencia de cloro), de la dirección del barrido inicial de potencial, de la velocidad de barrido (cinética lenta), del número de ciclos y, en el caso de procesos catódicos, del proceso de oxidación previo que haya tenido lugar. Por tanto dichos procesos electroquímicos se deben a procesos en la superficie de los nanocristales y no a procesos relacionados con la inyección de electrones o huecos en las bandas del semiconductor.

Por último, los estudios preliminares de inyección de electrones en las trampas superficiales, muestran un aumento permanente de la luminiscencia de los nanocristales. Estos resultados son de gran importancia porque demuestran que, aplicando un barrido de potencial a los nanocristales, los podemos hacer no solo más eficientes como emisores sino también más estables a ambientes de oxidación, lo que cobra especial relevancia en dispositivos donde los nanocristales forman parte de la capa activa como por ejemplo en diodos emisores de luz<sup>35,36</sup>. Además, las propiedades mejoradas adquiridas mediante el barrido se ven potenciadas con la exposición prolongada a oxígeno, lo que sugiere que pueden formarse nuevos compuestos superficiales que favorezcan la formación de estructuras más estables, lo que será evaluado mediante técnicas como XPS en trabajo futuro.



## 6. Bibliografía

- (1) Smith, A. M.; Nie, S. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 43, 190-200.
- (2) Brus, L. E. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 79, 5566-5571.
- (3) Juarez, B. H. *Anales de Química* **2011**, 107, 229-236.
- (4) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 8706-8715.
- (5) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 4847-4854.
- (6) Empedocles, S.; Bawendi, M. *Accounts of Chemical Research* **1999**, 32, 389-396.
- (7) Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Nature* **1996**, 383, 802-804.
- (8) Klimov, V. I. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, 58, 635-673.
- (9) Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. *Science* **2000**, 287, 1011-1013.
- (10) Blanton, S. A.; Leheny, R. L.; Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *Physical Review Letters* **1997**, 79, 865-868.
- (11) Peng, Z. A.; Peng, X. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 123, 183-184.
- (12) de Mello Donegá, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. *Small* **2005**, 1, 1152-1162.
- (13) Palencia, C.; Lauwaet, K.; de la Cueva, L.; Acebron, M.; Conde, J. J.; Meyns, M.; Klinke, C.; Gallego, J. M.; Otero, R.; Juarez, B. H. *Nanoscale* **2014**, 6, 6812-6818.
- (14) Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Flytzanis, C.; Kudryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Rodina, A. V.; Efros, A. L. *Journal of the Optical Society of America B* **1993**, 10, 100-107.
- (15) Iacono, F.; Palencia, C.; de la Cueva, L.; Meyns, M.; Terracciano, L.; Vollmer, A.; de la Mata, M. J.; Klinke, C.; Gallego, J. M.; Juarez, B. H.; Otero, R. *ACS Nano* **2013**, 7, 2559-2565.
- (16) Henglein, A. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, 86, 301-305.
- (17) Rossetti, R.; Brus, L. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 4470-4472.
- (18) Ekimov, A. I.; Efros, A. L.; Onushchenko, A. *Solid State Communications* **1985**, 56, 921-924.
- (19) Haram, S. K.; Quinn, B. M.; Bard, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 8860-8861.
- (20) Haram, S. K.; Kshirsagar, A.; Gujarathi, Y. D.; Ingole, P. P.; Nene, O. A.; Markad, G. B.; Nanavati, S. P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 6243-6249.
- (21) Kuçur, E.; Riegler, J.; Urban, G. A.; Nann, T. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 2333-2337.
- (22) Kuçur, E.; Bücking, W.; Arenz, S.; Giernoth, R.; Nann, T. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 77-81.
- (23) Markus, T. Z.; Wu, M.; Wang, L.; Waldeck, D. H.; Oron, D.; Naaman, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 14200-14206.
- (24) Querner, C.; Reiss, P.; Sadki, S.; Zagorska, M.; Pron, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 3204-3209.

- (25) de la Cueva, L.; Lauwaet, K.; Otero, R.; Gallego, J. M.; Alonso, C.; Juarez, B. H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 4998-5004.
- (26) Poznyak, S. K.; Osipovich, N. P.; Shavel, A.; Talapin, D. V.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Gaponik, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 1094-1100.
- (27) Hickman, J. J.; Wrighton, M. S. *Journal of the American Chemical Society*. **1991**, *113*, 4440-4448.
- (28) Gooding, A. K.; Gómez, D. E.; Mulvaney, P. *ACS Nano* **2008**, *2*, 669-676.
- (29) Weaver, A. L.; Gamelin, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6819-6825.
- (30) Wang, C.; Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Science* **2001**, *291*, 2390-2392.
- (31) Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Nature* **2000**, *407*, 981-983.
- (32) Kuçur, E.; Bücking, W.; Giernoth, R.; Nann, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20355-20360.
- (33) Galland, C.; Ghosh, Y.; Steinbrück, A.; Sykora, M.; Hollingsworth, J., A. ; Klimov, V. I.; Htoon, H. *Nature* **2011**, *479*, 203-207.
- (34) Bae, W. K.; Joo, J.; Padilha, L. A.; Won, J.; Lee, D. C.; Lin, Q.; Koh, W.-k.; Luo, H.; Klimov, V. I.; Pietryga, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20160-20168.
- (35) Konstantatos, G.; Howard, I.; Fischer, A.; Hoogland, S.; Clifford, J.; Klem, E.; Levina, L.; Sargent, E., H. *Nature* **2006**, *442*, 180-183.
- (36) Sukhovatkin, V.; Hinds, S.; Brzozowski, L.; Sargent, E. H. *Science* **2009**, *324*, 1542-1544.